

ITEM No. 24
FILE No. xxxl-16

COPY No. 139

Classification Cancelled,
by authority of
The Joint Chiefs of Staff,
by Col. E. W. Grimes

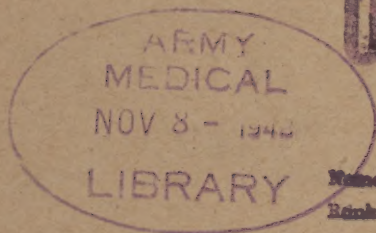
CAT. BY I. C. D. R. G.

UNCLASSIFIED

E. MERCK, DARMSTADT
WORKS

LUDWIGSHAFEN & OPPAU

CLASSIFICATION CHANGED TO
UNCLASSIFIED



By Authority of
THE JOINT CHIEFS OF STAFF
Name Alfred A. Robinson
Rank Lt Col., Ord Dept
Date _____

UNCLASSIFIED

COMBINED INTELLIGENCE OBJECTIVES
SUB - COMMITTEE

UNCLASSIFIED
SECRET

E. MERCK, Darmstadt

Reported by:

Lt. Col. T.F. DIXON
Major J.T.W. MANN

CIOB Target No. 24/5
Medical

COMBINED INTELLIGENCE OBJECTIVES SUB-COMMITTEE
G-2 Division, SHAEF (Rear) APO 413

UNCLASSIFIED
SECRET

UNCLASSIFIED

TABLE OF CONTENTS

<u>Subject</u>	<u>Page No.</u>
General Note on the Factory	3
Object of Visit	3
Personnel	4
Research and Development	4
Processes of Special Interest	5
Damage to Factory and Summary of Special Facilities Remaining	6
Library	7
Research and Development Block	7
Vitamin C	8
Vitamins D and E	8
Alkaloids	8
Phenol Phthalein	8
Hydrogen Peroxide	8
Insecticides	9
Tablet Machines	9
Yeast Extract Building	9
Documents and Publications	9
Appendix: Nicotinic Acid.	
Part I: Quinoline.....	11
" II: Quinolinic Acid.....	13
" III: Nicotinic Acid.....	15
" IV: Ethyl Nicotinate.....	16
" V: Nicotinic Acid Amide.....	17
Bismuth Tribromophenate.	19
Tribromophenol	20
Sodium Tribromophenate ..	21
Bismuth Nitrate Solution.	21
Phloroglucinol.	
Trinitrobenzene	22
^{phos} Phloroglucinol	22
Glycerophoric Acid	24
Reinecke's Salt	26
Personnel of Team	
Lt.-Col.T.F.DIXON.	
Major J.T.W.MANN.	

UNCLASSIFIED

SECRET

E. MERCK, Darmstadt.

Investigated over period 7 - 14 June 1945 inclusive.

GENERAL NOTE ON THE FACTORY.

This factory was under the control of the local military government and Captain Byron M. Noone was the responsible military government officer at the time of our investigation. A guard was maintained by the military government at the gates. As from the 13 April 1945 certain sections of the factory had been authorised to resume work. It was stated that about 1200 employees were working there (approximately 4000 persons were employed pre-war), but many of these were dealing with bomb damage. Production appeared to be limited mainly to packaging, preparation of ampoules, etc.

It was found that details of the stock at the factory had been secured by the assessors and that no fresh information on the stock situation was available. A control over all goods leaving the factory was maintained by the military government.

The firm were stated to have small stores of materials in woods as a precaution against air attack and also to have a place at Schönebeck. These were not visited.

OBJECT OF VISIT.

In the absence of any special briefing on this target, it was decided to carry out the investigation along the following lines:-

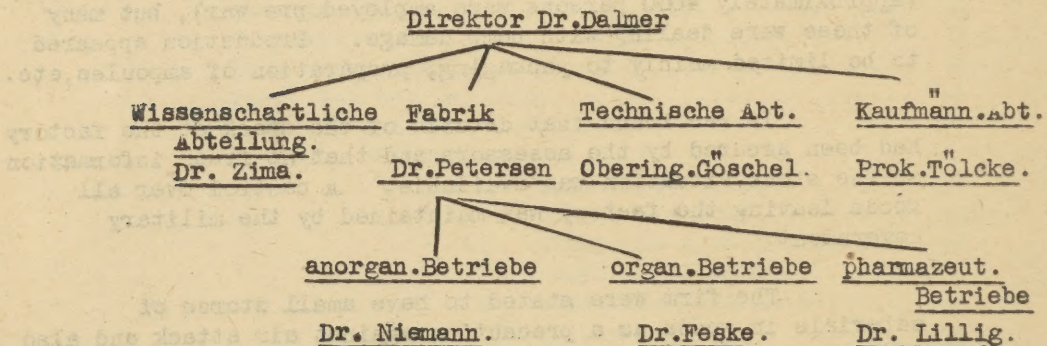
- (1) To investigate any special research or development work carried out since 1939.
- (2) To secure detailed process notes in respect of any manufactures with the making of which it was known that some difficulties were usually experienced.

(3)

- (3) To note the extent of the damage to the factory and to assess the remaining equipment and capabilities, so as to facilitate a decision at a higher level as to what work might be resumed at the factory or what equipment might be useful if removed elsewhere.

PERSONNEL.

Below are shown the principal executives of the firm. Dr. Dalmer had been in charge of research until recently when he had been promoted to Managing Director. No successor had been named to fill his research appointment. Mr. Wartenburg, who spoke good English, acted for the factory as liaison officer with the military government. We saw Mr. Wartenburg on each of our visits together with those members of the management who could best cover the field of our enquiries on the occasion in question.



RESEARCH AND DEVELOPMENT.

The situation would appear to be capable of summarising as follows:-

During the period September 1939 to June 1945, little research work was done by the firm and no important fresh discoveries or important modifications of processes were made. It had been the policy of the firm to concentrate all their efforts on maintaining or increasing the output of their existing manufactures. During the war, many of their research staff were called away from the factory for military duties or

work elsewhere and others were transferred to production departments.

Merck's claimed to have worked out the preparation of D.D.T. but the Swiss firm of Geigy and Co. secured patents a few weeks ahead of them and so they did not proceed.

Today, as the result of the factory analytical laboratories being destroyed in an air raid on the 12th December 1944, much of the research department is used for analytical work.

PROCESSES OF SPECIAL INTEREST.

In order to achieve item 2 under the heading, "Object of Visit", a copy of the list of products marketed by the firm was first secured. This list contains some thousands of items. A considerable part of Merck's business consisted of buying chemicals in bulk and repacking them, with or without further purification, for resale to laboratories. The firm were requested to indicate, by marking with a red tick, those substances in the list which they actually manufactured themselves. We did not follow up those chemicals bought from other firms and only handled by Merck.

In addition to their main list, a smaller list was obtained from the firm covering a number of items that they made and which they knew as their specialities. Some of these were not covered by the bigger list.

Having ascertained which items the firm did actually manufacture, a selection was made of those which it was known were of special interest and in respect of these fully detailed process notes were requested. These were slow in forthcoming as the firm claimed that they had to reconstruct much of the records, the originals being, for one reason or the other arising out of the war, not available.

Those secured before leaving Darmstadt were:

- (1) Nicotinic Acid Amide (Nicotinamide): all stages from quinoline, including the synthesis of quinoline.
- (2) Bismuth Tribromophenate.

- (3) Phloroglucinol.
- (4) Glycerophosphoric acid.
- (5) Reinecke's Salt.

These are included as an appendix to this report. It was considered best to give these in German, as they were received.

Processes requested, but not available at the time that we left Darmstadt were for:

- Stilboestrol.
- Ascorbic Acid (Vitamin C).
- Vitamin B₁
- Dehydrocholic Acid.
- Tryptophan.
- Ergometrine.
- Liver Extract for Injection.
- Papaverine Substitute (Eupaverine).

It is hoped that instructions to the firm, conveyed through the military government, will make these available in time to include in this report.

DAMAGE TO FACTORY AND SUMMARY OF SPECIAL FACILITIES REMAINING.

The assessors have recorded the degree of damage to certain sections of the factory. Their report was confirmed by us, but nevertheless we felt that it did not give a clear picture of the damage to the factory considered as a whole.

To make the matter clearer, we secured a plan of the factory and have indicated thereon, by shading, both fire damage and total destruction by H.E. In some multi-storied buildings which have been shaded, the damage was not total on all floors but was certainly nearly so. In other cases unshaded buildings were lightly damaged. The survey did not cover all the smaller buildings, some of which were only small sheds. The use to which many of the buildings were put has been shown on the plan.

LIBRARY.

Merck's have a good scientific library with about 30,000 volumes. The books have suffered only slight damage, but the room in which they were used has been cleared and is being used for packaging work. Some of the sets of journals are probably rare and if it was desired to transfer them to other libraries a list of what was available would need to be prepared.

RESEARCH AND DEVELOPMENT BLOCK.

This block contained some well-equipped laboratories which were undamaged or only slightly damaged. An H.E. bomb had destroyed a small part of the block.

There was a well-equipped optical room with a Zeiss spectrophotometer and an apparatus for photomicrographic work. A microanalytical laboratory equipped to carry out micro-analyses according to Pregl was equipped with four micro-balances (3 Paul Bunge, 1 Kuhlmann).

An irradiation laboratory, with current at 20,000 volts, was used to prepare Vitamin D₂ by irradiation of ergosterol, in quartz flasks, rotated round an arc struck between magnesium electrodes. The estimated output of Vitamin D₂ was about 50 kilos a year. The procedure was to dissolve 30 grammes of ergosterol in 800 c.c. of pure benzene and to expose for 5 hours. (The benzene was washed with concentrated sulphuric acid before use to remove impurities which gave it a brown colour in the light.) The chamber was air-cooled so as to keep the temperature below 50°C.

Small amounts of Vitamin D₃ were also made. The procedure was similar, but the starting material was 7-Dehydrocholesterol.

The research laboratories also prepared small amounts of Vitamin E (Tocopherol).

VITAMIN C.

Merck claimed to have been able to produce up to 10 tons of ascorbic acid (Vitamin C) per month. Two large cylindrical aluminium tanks, each with a capacity of about 10,000 litres, were in the process of being fitted up for the fermentation stage (sorbitol \rightarrow sorbose), not to increase output, but to replace the larger number of smaller fermentation vessels being used. At one time lactic acid had been made by fermentation, but the manufacture of this had been discontinued and all the equipment had been turned over for Vitamin C work. Attention is drawn to this plant which was undamaged.

VITAMINS D and E.

See notes on Research and Development Block.

ALKALOIDS.

The opium plant was badly damaged. Many small units for the extraction of other alkaloids appeared to be undamaged. With the exception of a papaverine substitute (Eupaverine), Merck's do not seem to have done much work on synthesising alkaloids. Thus theobromine and caffeine when made were not prepared synthetically. Theophylline they have not made.

PHENOL PHTHALEIN.

Phenol phthalein was not made at this factory, but the tetraiodo compound they did prepare. The possible output is 100 kilos a month. The plant is only slightly damaged.

HYDROGEN PEROXIDE.

Hydrogen peroxide was one of the firm's main products. Dilute hydrogen peroxide was distilled under vacuo in the presence of phosphoric acid as a stabiliser. Small units of 10 - 20 litres were used, the object being to reduce the danger should an explosion occur. The units were glass. A large output was achieved by having a large number of these units. 100 volume hydrogen peroxide was thus obtained. It was claimed

that no stabiliser was placed in the distillate but the precaution of coating the insides of containers with paraffin wax was taken.

A solid hydrogen peroxide product was prepared by evaporating dilute hydrogen peroxide and urea under vacuo. This product contained 33 - 35% H_2O_2 .

All the hydrogen peroxide plant was damaged and most of the glass apparatus broken.

INSECTICIDES.

The insecticide section which had been engaged on making calcium arsenate for preparations against the Colorado beetle and dinitroorthocresol (from orthocresol) for use in the vineyards, was only slightly damaged. A considerable output of either of these materials could be secured from this factory.

TABLET MACHINES.

The buildings where tablets were made were only slightly damaged. The facilities for this type of work were considerable, many machines being available.

YEAST EXTRACT BUILDING.

There were nine stainless steel storage vessels, each of about 1,500 litres, available here.

DOCUMENTS AND PUBLICATIONS.

The following were removed for delivery to Shaef (Rear):-

- (1) List of products marketed by the firm, labelled "Bahn-u. Postversand Bestandsaufnahme", and marked to show the actual items manufactured by E. Merck. This list was of considerable value to us and doubtless would be to any future investigators. Further copies are unlikely to be available as this was a special list prepared for internal use by the firm.

- (2) Further list, "Spezial-präparate", giving the firm's specialities, some of which are not included in the main list.
- (3) "Prospekt-Sammlung Merck", consisting of a bound set of descriptive pamphlets of the firm's specialities.
- (4) Book entitled "E. Merck Darmstadt: A History of Chemical Achievement 1827 - 1937". This was considered worth reading as a preliminary to a visit to the factory.
- (5) Book entitled, "Vitamine", containing particularly fine microphotos of crystallised vitamins.
- (6) Book entitled, "Prüfung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit". This is a useful book of standards for analytical reagents and pharmaceutical chemicals. We understand that this book was not sold but that a limited number of libraries were presented with copies by the firm. It is considered that this volume would be found useful for a comparative study by both the editors of similar books of standards published in our countries and by those responsible for drawing up the standards for the pharmacopœia.

SECRET

Betriebsvorschrift

9 Juni 1945.

4 Exemplare

Betrieb F 4

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II
- 3: Betrieb F 4
- 4:

N i k o t i n s ä u r e a m i d

I. Teil Chinolin.

In einen emaillierten Rührkessel von ca. 200 ltr. Inhalt werden zunächst 60 kg Glycerin (sp. Gew. 1,23) gefüllt. Darauf wird der Dampf angestellt und unter Rühren hintereinander 60 kg Schwefelsäure (66° Bé, techn.), 30 kg Anilin, 47 kg Pyroarsensäure (techn.) eingetragen. Apparat schliessen.

Man erhitzt innerhalb etwa 24 Stunden allmählich auf 140°.

Gegen Ende der Reaktion treten zuerst SO₂, zuweilen Akroleindämpfe auf. Der Dampf wird abgestellt und dem Apparat eine Probe entnommen, um auf Anilin zu prüfen.

20 ccm der Probe werden mit der doppelten Wassermenge verdünnt, mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, von dem braunen Niederschlag abfiltriert und das Filtrat zu einer Aufschlammung von etwa 3 gr. Chlorkalk in Wasser gegossen.

Tritt keine Verfärbung ein, so ist der Oxydationsprozess beendet; andernfalls setze man das Erhitzen noch 2 Stunden bei 138 - 140° fort.

Nach der Abstellung des Dampfes wird weiter gerührt, bis die Temperatur auf 120° gesunken ist.

Die dunkelbraune Reaktionsmasse wird mit 2 Ballon Wasser, bezw. Chinolinwasser verdünnt. Beim Eingiessen achte man auf das Schäumen.

Die Sulfatlauge wird in einen Zapfenkessel abgedrückt.

In Kessel verbleibt der grösste Teil des Arsenik dass auf einer Nutsche abgesaugt wird.

Ist der Zapfenkesselinhalt auf etwa 60° abgekühlt, wird die Lauge mit Vorsicht in 4 Ballons gefüllt; der Arsensatz kommt auf die Nutsche.

Man deckt das As_2O_3 einige Male mit Wasser, bis die Waschflüssigkeit hell-gelb abläuft. Diese mit der zuerst ablaufenden Lauge füllt etwa einen halben Ballon.

Isolierung des Chinolins. (Wasserdampfdestillation)

Die Destillation wird in einem indirekt und direkt mit Dampf heizbaren eisernen Rührwerk vorgenommen. Das Destillat fängt man in Kesseln auf, lässt darin das Chinolin abscheiden, giesst das milchig getrübe Chinolinwasser ab und vollzieht die Abscheidung des völlig geklärten Produktes im Scheidetrichter.

Das Rohchinolin wird in einem geeigneten Gefäss (Flasche, Ballon) gesammelt.

Betriebsvorschrift

9 Juni 1945

4 Exemplare

Betrieb F 4

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II
- 3: Betrieb F 4
- 4:

N i k o t i n s ä u r e a m i d

II. Teil Acidum chinolinicum techn. (Chinolinsäure).

In einer eisernen Apparatur werden zu einer Lösung von 106,6 kg Kal. permanganic. und 26,-- kg Calc. carbonic. praecip. leve in 3000 ltr. Wasser unter Rühren bei einer Temperatur von 15 - 25° 13 kg Chinolin techn. (destilliert) innerhalb 6 - 8 Stunden eingetragen.

Die Temperatur wird durch Kühlen mit Wasser gehalten.

Nach weiterem etwa 8stündigem Rühren wird der Ansatz über Nacht stehen lassen.

Am nächsten Morgen wird der Ansatz zwei Stunden auf 90° erhitzt dann abgepresst - die Lauge mit Salzsäure crudum abgestumpft und mit Calciumchlorid oxalsäurefrei gemacht. Nach dem Filtrieren wird die Lauge im Vakuum auf ca. 200 ltr. eingedampft.

Dann wird weiter eingedampft in einem offenen V2A-Kessel bis auf 30° Bé.

Nach dem Abkühlen auf 15° wird das Kaliumchlorid abgesaugt und mit 1 ltr. Eiswasser ausgewaschen.

Aus der Lauge wird nun mit Salzsäure die Chinolinsäure bis kongosauer gefällt.

Nach etwa 3stündigem Stehen wird die Chinolinsäure abgesaugt, mit 2 - 3 ltr. Eiswasser ausgewaschen, dann aufgelegt und getrocknet.

Der Braunstein wird mit etwa 1000 ltr. Wasser 3 Stunden ausgekocht und die Lauge hiervon zum nächsten Ansatz verwendet.

Das Kaliumchlorid wird nochmals mit 3 - 5 ltr. Eiswasser nachgewaschen und dann verworfen. Das Waschwasser wird zum nächsten Ansatz gegeben.

Ausbeute: 8,1 - 8,2 kg Chinolinsäure ca. 100 %ig.

Betriebsvorschrift

9 Juni 1945.

4 Exemplare

Betrieb F 4

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II .
- 3: Betrieb F 4
- 4:

N i k o t i n s ä u r e a m i d .

III. Teil N i k o t i n s ä u r e .

15,-- kg reine chinolinsäure werden mit ca.150 ltr. Leitungswasser frühmorgend in einem Autoklaven aus Eisen mit einem Einsatz aus Kupfer (Inhalt 250 ltr.) auf 100 - 110° erhitzt mit offenem Ablasshahn-

Nach Schliessen des Hahnes geht man auf 145° Temperatur und stellt dann das Heizgar ab. Beträgt der Druck noch 1 atm., so drückt man die Lösung durch einen sehr gut mit heissem Wasser benetzten Spitzbeutel.

Nach völligem Erkalten wird die Nikotinsäure scharf abgesaugt, mit Eiswasser wenig nachgewaschen und getrocknet. Aus der Lauge erhält man nach der Entfärbung mit Eponit und Eindampfen eine zweite Kristallisation. Die Mutterlauge wird weggegossen.

Die Nikotinsäure schmilzt bei 232°.

A u s b e u t e fast theoretisch : 11,-- kg.

Betriebsvorschrift

9 Juni 1945

4 Exemplare

Betrieb F 4

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II
- 3: Betrieb F 4
- 4:

N i k o t i n s ä u r e a m i d .

IV. Teil Nikotinsäureäthylester.

40,-- kg Acidum nikotinic.

380,-- kg Alcohol absolut.II

u. 80,-- kg Acidum sulfuric.crud. 66° Be

werden 12 - 14 Stunden im Sieden gehalten.

Am nächsten Tage wird der überschüssige Alkohol zuerst normal und am Schluss mit Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in eine Mischung von etwa 200 litr. Wasser und 5 - 6 Zellen Eis gedrückt. Dann wird bei einer Temperatur bis höchstens 20 Grad mit Ammoniak soda neutralisiert. Nach der Neutralisation wird der Ansatz 5 - 6mal mit je 2 Korbflaschen Aether 0,725 ausgezogen.

Der Aether wird dann in einer Aluminiumspitzblase abgetrieben.

Bei gutem Vakuum wird nun der Aetherrückstand (Nikotinsäureäthylester) bei etwa 120 Grad destilliert.

A u s b e u t e : 40 - 42 kg = 81 - 84% der Theorie.

4 ExemplareBetrieb F 4

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II
- 3: Betrieb F 4
- 4:

N i k o t i n s ä u r e a m i d .V. Teil Endstufe: Nikotinsäureamid.

In einem emaillierten Rührkessel, mit Dampfmantel zur Kühlung an Leitungswasser angeschlossen, mit Glasübergang zu einem Kühler mit Vorlage, bringt man 185 kg Liquor Ammon. caust. 0,910 und erhöht die Konzentration des Ammoniaks durch Einleiten von gasförmigem NH_3 auf rund 30%.

In diese NH_3 -Lösung gibt man 77,-- kg Nikotinsäureaethylester, verschlisset die Apparatur und lässt nun unter Wasserkühlung 24 Stunden rühren, Dann stellt man das Ruhrwerk ab, lässt 3 Stunden stehen, setzt das Ruhrwerk wieder zum Durchrühren kurz in Gang und wiederholt den Vorgang 5 - 6mal. Nach erneuten 24 Stunden ist die Amidierung beendet.

Nun wird anstelle der Wasserkühlung Dampf in den Heizmantel gegeben und die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks abdestilliert. (Das zurückgewonnene Ammoniakwasser geht nach Titration wieder in den nächsten Ansatz). Dann hebert man den Rohstoff aus dem Rührkessel heraus und dampft in einem V2A-Kessel bis zur Trockne unter ständigem Rühren und Zerkleinern der Brocken ein. Man zerkleinert die anfallenden Brocken zu ihrer leichteren Lösung in einer grossen Reibschale und bringt ca. 1/3 des Ansatzes in eine geschlossene V2A-Blase, die mit einem Ausdruckrohr verbunden ist.

Zum Umkristallisieren benutzt man Aether aceticus. Man kocht das Rohamid (1 Teil) mit 10 Volumenteilen Essigester bis zur möglichen Lösung des Amids, gibt Carbo aktivatus pss. sicc. hinzu und drückt die Lösung durch 2 Spitzbeutel in einen emaillierten Zapfenkessel.

Beim Erkalten kristallisiert das Amid in weißen langen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Aether gewaschen werden. Man legt auf Horden und trocknet im gewöhnlichen Trockenschrank.

Die Mutterlauge wird für eine 2. Kristallisation unter Zugabe neuen Essigesters benutzt.

Die daraus anfallende Mutterlauge wird abdestilliert, der aufgefangene Essigester für sich erneut destilliert und mit Calcium chlorat. pur. sicc. 90 - 93% grobkörnig getrocknet und ist nun zur Wiederverwendung bereit.

Der Rückstand wird abgesaugt und erneut mit neuem Rohstoff umkristallisiert.

A u s b e u t e : ca. 27 - 28 kg aus einem 40 kg-Ansatz.

Betriebsvorschrift

14 Juni 1945

Dr.Wz/J.

4 Exemplare:

Betrieb F 14a

- 1: Leitung F
- 2: Oberleitung II
- 3: Betrieb F 14a
- 4:

Bismutum tribromphenolicum DAB 6 (tribromphenylicum)

Tribromphenolwismut

Apparatur:

500.- Ltr V₂A-Dampfdruck-Kessel mit Rührwerk
120.- kg Hirschauschleuder, gummiert
Trockenschrank

Arbeitsgang:

In einem 500 Ltr V₂A-Dampfdruckkessel mit Rührwerk und Heisswasserheizung gibt man bei Zimmertemperatur unter Rühren zu 198.- kg Natriumtribromphenollösung 30.- kg Natrium aceticum puriss.cryst. und nach dessen Lösung 119.- kg Wismutnitratlauge. Der Ansatz ist schwach alkalisch p_H : 7,5-8. Nun wird auf etwa 80° angeheizt, Dauer 1 Stunde. Dann wird noch weiter etwa 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Beim Zusammengeben hat die Suspension eine schmutzig graugelbe Farbe, die sich sehr bald nach gelb verschiebt und am Ende der Anheizzeit hell zitronengelb wird.

Es wird öfters -mindestens jede halbe Stunde- das p_H geprüft und gegebenenfalls mit Natronlauge bzw. Salpetersäure wieder auf p_H : 7,5-8 eingestellt.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wird der Ansatz heiss abgeschleudert. Das Schleudergut kommt wieder in den Ansatzkessel zurück, wird noch einmal mit etwa 400 Ltr heissem Leitungswasser angerührt und wieder abgeschleudert. Man

"wascht mit etwa 15.- kg Feinsprit II nach, trocknet im Trockenschrank bei ca. 50° und mahlt dann zu einer pulvis subtilis Ware.

Ausbeute:

ca. 40.- kg Bismutum tribromphenylicum
d.i. 202 % v.R.

Tribromphenol

Apparatur:

250 Ltr Steinzeugtopf mit
Rührwerk und Kühlung (Kältesole oder
Kältemischung), Wellenbrecher,
Thermometer.

120 kg Hirschau-Schleuder, gummiert.

Arbeitsgang:

In einem 250-Ltr Steinzeugtopf, der mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt ist, wird unter Rühren zu einer Lösung von 18 kg Phenol, 15 kg Kondenswasser und 65.- kg Feinsprit langsam 89,8 kg Brom DAB 6 zugetropft. Die Reaktion dauert etwa 8 Stunden. Nach dieser Zeit wird das auskristallisierte Tribromphenol auf einer Hirschau-Schleuder abgeschleudert und dann mit Leitungswasser kongoneutral gewaschen.

Ausbeute:

ca. 67.- kg Tribromphenol feucht
mit etwa 92 % Tribromphenol-Gehalt
d.i. 61,9 kg Tribromphenol 100 %ig.

Natrium tribromphenylicum

Apparatur:

800 Ltr Steinzeuggefäß mit Steinzeugrührer

Arbeitsgang:

In einem 800 Ltr Steinzeuggefäß werden unter Rühren in 600 kg Leitungswasser und 375 kg Natronlauge 33,4 g 146.- kg Tribromphenol gelöst. Nach 3-4 Stunden stellt man das Rührwerk ab und lässt über Nacht zur Klärung stehen. Die Lösung wird ohne Filtration eingesetzt.

Wismutnitratlösung.

Apparatur:

800 Ltr Steinzeuggefäß mit Steinzeugrührer.

Arbeitsgang:

In die Lösung von 178.- kg Salpetersäure D : 1.40 und 350 Ltr Leitungswasser werden 350.- kg Wismutnitrat eingetragen und unter Rühren gelöst. Man lässt über Nacht absitzen und hebert am nächsten Morgen die klare Lösung vom Bodensatz ab. Die Lösung hat einen Gehalt von 16,8 % Bi und ist ohne weitere Behandlung einsatzfähig.

Betriebsvorschrift für Phloroglucin aus
Trinitrobenzol.

1) Trinitrobenzol.

a) In einem Eisengefäß werden 10,700 kg Trinitrotoluol (Kaufware) in ca. 100 kg Acidum sulfuricum crud. 66°Bé eingetragen, auf 40° angeheizt und mit der hintragen der berechneten Menge Natrium dichromicum cryst begonnen. Wenn nach einigen Stunden alles eingetragen ist, lässt man noch einige Zeit weiterrühren, gießt auf Eis und saugt die ausgefallene Trinitrobenzoesäure auf einer Nutsche ab.

b) Der feuchte Filtrerrückstand wird mit Wasser angeschlämmt, auf 35° erwärmt und mit der erforderlichen Menge Natronlauge versetzt. Dabei geht die Trinitrobenzoesäure als Na-salz in Lösung, während das nicht umgesetzte Trinitrobenzol ungelöst bleibt.

c) Die obige Lösung wird in einen Kessel unter allmählicher Zugabe der erforderlichen Menge Acidum hydrochloricum crudum erhitzt, wobei Kohlensäure abespulten wird. Man kocht einige Zeit und lässt dann erkalten, wobei sich das Trinitrobenzol kristallin abscheidet. Nach Stehen über Nacht wird abgeschleudert, wobei etwa 11,500 kg Trinitrobenzol (feucht) = 8,300 kg trocken erhalten werden. (Daneben werden noch 1,250 kg trockenes Trinitrotoluol zurückerhalten).

2) Phloroglucin.

Zu 3,500 kg Trinitrobenzol (trocken), und 30 kg Zinnschwamm feucht, bzw. Zinn granuliert werden ca. 30 kg rohe Salzsäure gegeben, wobei eine heftige Reaktion eintritt, Mehrere solcher Ansätze werden vereinigt, mit verdünnter techn. Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und einige Stunden unter Ersatz des verdunsteten Wassers gekocht.

Beim Erkalten setzt sich der Zinnschwamm ab und wird von der Flüssigkeit getrennt. Diese wird eingedampft, wobei sich Phloroglucin neben Kochsalz kristallin ausscheidet. Die Kristalle werden von der stark Zinnhaltigen Mutterlauge, aus der mit Zink das Zinn regeneriert werden kann, befreit und in Wasser heiss gelöst, von Schwermetallen befreit und filtriert. Nach Erkalten werden die Kristalle abgeschleudert und getrocknet. Man erhält etwa 35-40 % Phloroglucin, das in Alkohol und Aether klar löslich und von Schwermetallen frei sein soll.

Durch weiteres Umlösen aus Wasser erhält man diresorcinfreies Phloroglucin.

Glycerinphosphorsäure 25 %.

Das Präparat ist eine 25%ige Lösung der Säure $\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$. Sie wird aus der 50 %igen Lösung des Natriumglycerophosphates $\text{NaPO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Umsetzen mit Schwefelsäure hergestellt. In einem innen verbleiten oder besser mit Opanol überzogenen Holzkasten von 1 m^3 Inhalt werden 400.- kg Natriumglycerophosphatlösung 50 %ig langsam unter Rühren mit 65,40 kg Schwefelsäure ($d = 1,84$) bei maximal 50°C vermischt und 4 - 5 Tage stehen gelassen.

Am 5. Tage wird in einer Probe durch Titration mit Normallauge die freie Schwefelsäure bestimmt. 5 g des Gemisches sollen gegen Methylorange 0,3 bis 0,5 ccm Normallauge mehr verbrauchen als gegen Phenolphthalein. Je nach dem Ausfall der Titration gibt man zum Ansatz noch Schwefelsäure oder Natriumglycerophosphatlösung zu bis die Bedingung erfüllt wird. Dann wird durch Zusatz von 650.-kg Feinsprit II das gebildete Natriumsulfat ausgefällt, das sich nach 2 - 3 Tagen gut abgesetzt hat. Die überstehende alkoholische Lösung der Glycerinphosphorsäure wird vom Natriumsulfat getrennt und in einer V2A-Destillierblase (600 Ltr.) im Vakuum bei maximal $40 - 45^\circ$ eingedampft. Das Natriumsulfat wird mit Feinsprit nachgewaschen und verworfen; der Waschalkohol kommt zum Ansatz in der Destillierblase und wird abgetrieben. Die auf diese Weise gewonnene Rohsäure (die etwa 50 %ig ist) wird in einen Tontopf (350 Ltr.) gegeben und durch Zugabe von konzentrierter Barytlösung von noch vorhandener freier Schwefelsäure befreit. Es wird solange Baryt zugesetzt bis 2 g einer klar filtrierten Probe noch Zusatz von 10 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure (25 %ig) und Bariumchloridlösung erst nach ca 30 Sekunden eine Trübung geben.

Man lässt das gebildete Ba SO_4 absitzen, trennt die klare überstehende Flüssigkeit vom Bodensatz und gibt sie in einen 2. Tontopf. Hier wird gegebenenfalls zur Entfernung von Schwermetall eine gerade ausreichende Menge Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt. Der Überschuss an H_2S wird durch Durchleiten von Luft entfernt. Dann werden ca. 300 g Eponit-Kohle zugesetzt und nach gründlichem Durchrühren wird die Säure durch Papierfilter in Ballons filtriert.

Man bestimmt den Gehalt an Glycerinphosphorsäure durch Titration und stellt danach durch Zugabe von Wasser auf 25 % ein.

Betrieb F.10a
Dr. Mdr./Schw.

11.6.45.

Reinecke Salz

Ammonsalz der 4-Tetrarhodanato-2-amin-chromisäure
 $(\text{SCN})_4 \cdot \text{Cr} \cdot (\text{NH})_3 \cdot \text{NH}_4$

Umsetzung: Ammonium dichromicum + Ammonium rhodanatum
im Schmelzfluss.

Rohstoffe: 5,- kg Ammonium rhodanatum cryst.
1,- kg Ammonium bichromicum puriss. cryst.
50,- kg Eis

Apparatur: Porzellanschale 1-2 Liter auf Gaseinbrenner
Schüttelwerk mit Flasche
Emailletopf 10 Liter
heisswassertrichter
grosse Reibschale

Ausführung der Schmelze: Je 400 g Rhodanammonium werden in
einer Porzellanschale auf einem
Drähtnetz solange erhitzt, bis alles zu einem eben dünn-
flüssigen Brei geschmolzen ist. 68 g Ammoniumbichromat
werden in kleinen Portionen (etwa $\frac{1}{2}$ Teelöffel) zugegeben.
Es tritt violette Färbung ein und das Ammoniumbichromat geht
unter Aufschäumen in Lösung. In 5-10 Minuten soll alles
Bichromat eingetragen sein. Die tiefrote Schmelze lässt
man abkühlen, bis sie eben erstarrt ist und zerstösst sie
in einer grossen Reibschale zu einem groben Pulver. Die
einzelnen Portionen werden gesammelt. Das so erhaltene
rote Produkt ist ein Gemenge von überschüssigem Rhodan-
ammonium, Reineckesalz und Morlandsalz. (Morlandsalz ist
das Guanidoniumsalz von Rhodanammonium). Durch
fraktionierte Kristallisation aus Wasser muss das Reinecke-
salz isoliert werden, es ist leichter löslich als das
Morlandsalz.

Umkristallisation: Die gesamte Kristallmasse wird mit einem Liter Wasser übergossen und drei Stunden geschüttelt. Dann wird auf einer Nutsche abgesaugt und der Rückstand abermals mit 1 Liter Wasser 3 Stunden geschüttelt und abgesaugt. Die Filtrate, die das überschüssige Rhodanammonium enthalten, werden weggegossen. Im Rückstand werden Morland- und Reineckesalz durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Die gesamte Menge wird in einen grossen Emailletopf mit 3 Liter Wasser übergossen und verrührt. Auf dem Wasserbade wird langsam auf 60° erwärmt. Auf einem auf 60° angewärmten Heisswassertrichter werden die Kristalle (Morlandsalz) gesammelt. Das Filtrat bleibt mindestens 12 Stunden im Eisschrank stehen. Die abgeschiedene Kristalle sind Reineckesalz. Sie werden abgesaugt, kurz mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge kann man auf ein Drittel einengen (vakuumdestillation), und erhält beim Abkühlen ein minderwertiges Produkt.

Der auf dem Heisswassertrichter zurückgebliebene Rückstand wird mit $\frac{1}{2}$ Liter frischem Wasser auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt und wie oben filtriert. Was zurückbleibt, wird nochmals mit 0,5 Liter frischem Wasser wie oben filtriert. Die nach dem Umkristallisieren erhaltene Mutterlauge kann noch eingeengt werden. Man erhält noch eine kleine Menge Weniger guten Reineckesalzes.

Die Ausbeute aus den oben angegebenen Mengen Rhodan ammonium und Ammoniumbichromat betragen 900-1000 g Reineckesalz. Gutes Reineckesalz soll sich in 10 fachen Menge Wasser bei 60° fast vollkommen auflösen. Billige Handelsprodukte sind unrein und halten diese Proben nicht. Wässrige Reineckesalzlösungen sind nur 1-2 Tage haltbar.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE



NLM 03617482 9